

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272863

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
		33/22	33/22	
		33/26	33/26	
// C 0 7 D 277/82			C 0 7 D 277/82	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-83399

(22) 出願日 平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 宮本 裕生

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72) 発明者 上川 真弘

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72) 発明者 池田 等

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 守 (外1名)

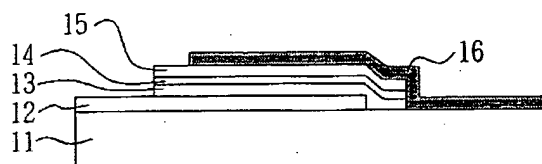
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 新規な発光材料を用いることにより、赤色発光が可能な有機EL素子を提供する。

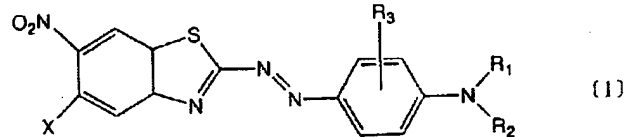
【解決手段】 ガラス基板11上に、陽電極としての透明電極層(ITO薄膜)12、有機正孔輸送層13、DEPABT(4-ジエチルアミノフェニル-アゾ-6-ニトロベンゾチアゾール)層14、有機電子輸送層15、陰電極としての金属電極層16を順次、真空蒸着法などで積層させる。



11 : ガラス基板  
 12 : 陽電極としての透明電極層  
 13 : 有機正孔輸送層  
 14 : DEPABT層  
 15 : 有機電子輸送層  
 16 : 陰電極としての金属電極層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極となる透明電極層、単数あるいは複数の有機薄膜層により構成された有機EL薄膜層、陰極となる金属電極層の順で透光性基板上に構成される有機EL素子であって、



【請求項2】 請求項1記載の有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記化学式〔1〕で表される化合物からなる薄膜層、電子輸送性薄膜層の順に積層された3層構造であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】 請求項1記載の有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記化学式〔1〕で表される化合物と電子輸送性化合物との共蒸着

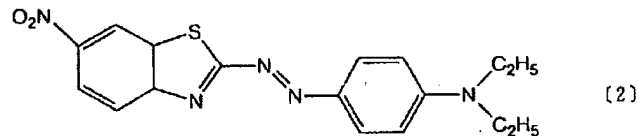
前記有機EL薄膜層が、下記化学式〔1〕で表されるニトロベンゾチアゾリルアゾ化合物を含有する層を少なくとも1層含むことを特徴とする有機EL素子。

## 【化1】

膜の順に積層された2層構造であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項4】 有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、下記化学式〔2〕で表される化合物からなる薄膜層、電子輸送性薄膜層の順に積層された3層構造であることを特徴とする有機EL素子。

## 【化2】

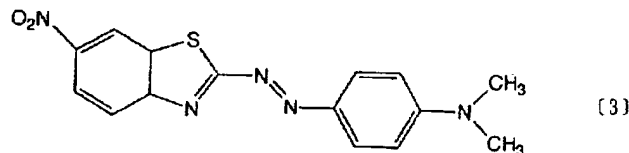


【請求項5】 有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記化学式〔2〕で表される化合物と電子輸送性化合物との共蒸着膜の順に積層された2層構造であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項6】 有機EL素子において、前記有機EL薄

膜層が正孔輸送性薄膜層、下記化学式〔3〕で表される化合物からなる薄膜層、電子輸送性薄膜層の順に積層された3層構造であることを特徴とする有機EL素子。

## 【化3】



【請求項7】 有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記〔3〕式で表される化合物と電子輸送性化合物との共蒸着膜の順に積層された2層構造であることを特徴とする有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンス(EL)現象を利用した有機EL素子、特に、新規赤色発光材料を用いた有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の、有機化合物を用いたELは、アントラセン等の強い蛍光を有する化合物の単結晶において、キャリア注入によるEL発光現象の発見から研究が始まり、薄膜積層型有機EL素子へと発展し、1000 cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度発光および駆動電圧10V以下の動作が報告されるに至っている。

【0003】有機EL素子の応用としては、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色発光素子を2次元に配列させたフラットパネル型カラーディスプレイや、発光素子を1次元に配列させた光プリンタヘッドが考えられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】フラットパネル型カラーディスプレイに用いるには、赤、緑、青の3原色の発光素子の開発が必要である。しかしながら、緑以外の赤、青に関しては未だ十分な発光輝度を有する材料は開発されていない。また、既に本願の発明者によって提案されている、特願平6-187009号に記載されているように、有機EL素子を用いた光プリンタヘッドは、高速化、小型化、低コスト化に適している。したがって、現在量産が行われ、低価格化が達成されている感光体ドラムと組み合わせることにより、一層低価格、高機

能の光プリンタの開発が期待できる。

【0005】しかしながら、現在生産されている光プリンタに用いられている感光体ドラムは、近赤外発光の半導体レーザ素子を光源とした光プリンタ用として開発されてきた経緯があるため、赤～近赤外（概ね600nm以上）の波長に対して感度が高くなるよう設計されている。したがって、有機EL素子を用いた光プリンタヘッドを、従来からある感光体ドラムと組み合わせて光プリンタを構成する場合には、赤色発光の有機EL素子の開

発が必要となる。

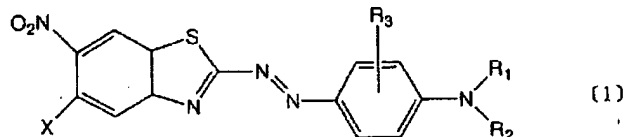
【0006】本発明は、上記問題点を除去し、新規な発光材料を用いることにより、赤色発光が可能な有機EL素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

【0008】

【化4】



【0009】上記化学式〔1〕で表される、ニトロベンゾチアゾリルアゾ化合物を有機EL発光材料として用いる。ここで、前記化学式〔1〕中のXは、NO<sub>2</sub>、ハロゲン原子、またはHを示し、R<sub>1</sub>はH、アルキル基、またはアシル基を示し、R<sub>2</sub>はH、またはアルキル基を示し、R<sub>3</sub>はH、アルキル基、アリル基、アルコキシ基、またはハロゲン原子を示す。

【0010】有機EL素子の構成は、次の2種類である。

(A) 透光性基板上に、透光性陽電極層、正孔輸送性有機薄膜層、前記化学式〔1〕で表される化合物からなる薄膜層、電子輸送性有機薄膜層、金属陰電極層を順次形成した構成。

(B) 透光性基板上に、透光性陽電極層、正孔輸送性有

機薄膜層、電子輸送性有機化合物と前記化学式〔1〕で表される化合物との共蒸着薄膜層、金属陰電極層を順次形成した構成。

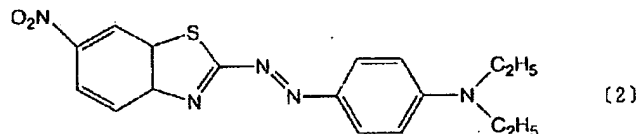
【0011】このように、新規な発光材料を用いることにより、赤色発光が可能な有機EL素子を提供することができる。特に、その新規な発光材料は、波長700～800nm帯においてピークを有する近赤外発光が得られた。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。本発明の第1実施例について説明する。

【0013】

【化5】



【0014】本発明の第1実施例の有機EL発光材料の一例として、前記化学式〔1〕中のXがHであり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>がそれぞれエチル基C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>がHである、上記〔2〕式で示される4-ジエチルアミノフェニルアゾ-6-ニトロベンゾチアゾール（以下、DEPABTと略す）の合成方法の一例について説明する。まず、100mlの濃硫酸に6gの亜硝酸ナトリウムを加えてニトロシル硫酸を生成させる。次に、これを15℃以下の温度に保ちながら、これに容積比が1：1である100mlの水酢酸-プロピオン酸混合物を加え、次に、これを-5℃の温度に冷却する。

【0015】次に、これに10gの6-ニトロ-2-アミノベンゾチアゾールを加え、-5℃の温度で5時間攪拌しながら反応させる。次に、これに尿素を加えて過剰の亜硝酸ナトリウムを分解させた後、更に、水酢酸-プロピオン酸-水の混合物にジエチルアニリンを溶解させたものを15g加え0℃の温度に放置する。

【0016】放置後、この反応液を酢酸ナトリウムで中和し、析出した結晶を濾過によって取る。この濾過物をアルコールを用いて再結晶法によって精製する。このようにして得られた物質は赤黒色の結晶であった。このようにして得られたDEPABTを合成石英ガラス基板上に100nmの厚さに真空蒸着した。蒸着は化合物を石英製するつぼに入れ、るつぼを抵抗線加熱することにより行った。

【0017】作製した試料にアルゴンレーザ（514.5nm）の光を照射し、蛍光スペクトルを測定した結果を図1に示す。図1において、縦軸は蛍光強度（任意単位）、横軸は波長（nm）を示している。この図から明らかなように、波長720nmにピークを有する近赤外発光が得られた。

【0018】次に、DEPABTの吸収スペクトルを測定した結果を図2に示す。図2において、縦軸は吸光度（任意単位）、横軸は波長（nm）である。図2に示す

ように、波長500nm付近の吸光度が大きいことがわかった。図3は本発明の第1実施例により作製した有機EL素子の概略構成断面図である。

【0019】この図に示すように、ガラス基板11上に、陽電極としての透明電極層(I TO薄膜)12、有機正孔輸送層13、DEPABT層14、有機電子輸送層15、そして、陰電極としての金属電極層16を順次、真空蒸着法などで積層させたものである。具体的に説明すると、まず、十分に洗浄したガラス基板11上に、スパッタリング法により、I TO薄膜を200nmの厚さに形成する。形成したI TO薄膜のシート抵抗は $10\Omega/\square$ であった。さらに、フォトリソエッチング法により、このI TO膜を2mm幅のストライプ状に加工し、I TO薄膜12を得た。

【0020】次に、この基板をアセトンおよびイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄した後乾燥させ、有機膜形成用の真空蒸着装置に移した。まず、正孔輸送材料として精製したTPD[N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン]を40nmの厚さに蒸着し、有機正孔輸送層13を形成する。蒸着は試料を石英製のるつぼに入れ、るつぼを抵抗線加熱することで、試料を蒸発させて行った。るつぼの温度を調節することにより、蒸着速度が0.3nm/secになるように制御する。

【0021】次に、発光材料として同じ真空装置内の別のるつぼに入れたDEPABTを、蒸着速度0.01nm/secで2nmの厚さに蒸着し、DEPABT層14を形成する。さらに引き続き、電子輸送材料として別のるつぼに入れた昇華精製済みのAlq[トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム]を、同様に蒸着速度0.3nm/sec、膜厚40nmに形成し、有機電子輸送層15を得た。

【0022】次に、この基板を、金属蒸着用の真空装置に移し、マグネシウム(Mg)を、蒸着速度1.5nm/secで厚さ150nm蒸着し陰電極となる金属電極層16を形成する。これは幅2nmのスリットを設けた金属マスクを基板に被せて行うことで、2nm幅のストライプ状になるように形成する。なお、陽電極であるI TOのストライプと、この陰電極のストライプは互いに直交するような配置に形成する。

【0023】なお、ここで述べた膜厚、蒸着速度等は実施例の数値に限定されるものではなく、発光が最も強く生じるように、あるいはまた、発光効率が最も良くなるように最適化されるものである。また、用いた正孔輸送材料、電子輸送材料も限定されたものではなく、文献にも記載されているように、正孔輸送層としては、トリフェニルアミン系、トリフェニルメタン系、ピラゾリン系、ヒドラゾン系、ポリビニルカルバゾール系等の材料が適用できる。また、電子輸送層として用いる有機材料

としては、キノリノール系あるいはポルフィリン系の金属錯体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の材料を用いることができる。

【0024】さらに、素子を形成する基板についても、ガラスに限定されるものではなく、透明プラスチック等を用いることも可能である。また、工程には示さないが、有機材料が湿度を含んだ雰囲気に触れて劣化することや、電子注入電極等が酸化して劣化することを防止するために、防湿、脱酸素機能を有する保護層で素子を封止することが望ましい。防湿材料としては、ポリイミド、エポキシ等の樹脂、また、脱酸素材料としては、GeO、BaO等のゲッター材料を用いることができる。

【0025】また、陽電極に用いる正孔注入用電極材料としてはI TO以外にも、仕事関数の大きい(概ね4eV以上の)金属、電気伝導材料を用いることができる。具体的には、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの透明酸化物導電材料、またAu(金)等の金属を用いることができる。Auを用いる場合には、EL光の透過を良くするために膜厚を10~40nmとし、半透明薄膜とすることが望ましい。

【0026】更に、陰電極に用いる電子注入用電極材料としては、Mg以外にも仕事関数の小さい(概ね4eV以下の)金属、合金等を用いることができる。具体的にはIn、Al等の金属、MgAg、MgIn、AlLi等の合金を用いることができる。このように形成した素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分(2mm×2mmの領域)から発光が生じ、ガラス基板側から観察された。発光は波長630nmにピークを有する赤色発光であった。

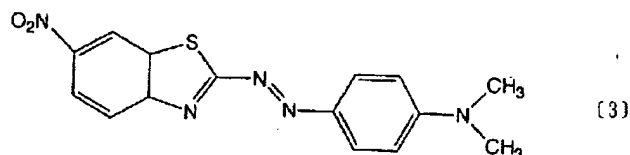
【0027】このように、新規発光材料DEPABTは、波長720nmにピークを有する蛍光を発する材料であることがわかった。DEPABTを正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、波長630nmにピークを有する赤色発光が得られた。これは、陽電極から注入され正孔輸送層中を伝導した正孔と、陰電極から注入され電子輸送層中を伝導した電子とが再結合し、そのエネルギーによってDEPABTが励起され発光が生じたものと考えられる。

【0028】次に、本発明の第2実施例について説明する。図4は本発明の第2実施例を示す有機EL素子の概略構成断面図である。この図において、11はガラス基板、12は陽電極としての透明電極層(I TO薄膜)、13は有機正孔輸送層、16は陰電極としての金属電極層であり、これらは、第1実施例と同様の構成であり、真空蒸着法などで積層させたものである。

【0029】この第2実施例は、有機正孔輸送層13上に発光材料DEPABTと電子輸送材料Alpとの共蒸着により作製した薄膜層20を形成した点に特徴を有する。まず、第1実施例と同様に、ガラス基板11上にI TO薄膜12、有機正孔輸送層13を形成する。次に、

DEPABTを入れたるつぼと、Alpを入れたるつぼとを独立に温度制御し、DEPABTの蒸着速度が0.01nm/sec、Alpの蒸着速度が0.3nm/secで一定になったところで、基板とるつぼとの間に配置したシャッターを開け共蒸着を行い、40nmの厚さの薄膜層20を形成する。次に、第1実施例と同様に、Mgよりなる陰電極となる金属電極層16を形成する。

【0030】このように構成して完成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、ガラス基板11側から赤色発光が観察できた。この有機EL素子の印加電圧と発光輝度との関係を測定した結果を図5に示す。図



【0033】前記化学式〔1〕で示される本発明の有機EL発光材料の一例として、前記化学式〔1〕中のXがHであり、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> がそれぞれメチル基CH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>がHである、上記〔3〕式で示される4-ジメチルアミノフェニルアゾ-6-ニトロベンゾチアゾール（以下、DMPABTと略す）の合成方法の一例について説明する。

【0034】まず、100mlの濃硫酸に6gの亜硝酸ナトリウムを加えてニトロシル硫酸を生成させる。次に、これを15℃以下の温度に保ちながら、これに容積比が1:1である100mlの水酢酸-プロピオン酸混合物を加え、次に、これを-5℃の温度に冷却する。次に、これに10gの6-ニトロ-2-アミノベンゾチアゾールを加え、-5℃の温度で5時間攪拌しながら反応させる。

【0035】次に、これに尿素を加えて過剰の亜硝酸ナトリウムを分解させた後、さらに、水酢酸-プロピオン酸-水の混合物にジメチルアニリンを溶解させたものを15g加え0℃の温度に放置する。放置後、この反応液を酢酸ナトリウムで中和し、析出した結晶を濾過によって取る。次いで、この濾過物をアルコールを用いて再結晶法によって精製する。このようにして得られた物質は赤黒色の結晶であった。

【0036】発光特性の確認を行うために、DMPABTを合成石英ガラス基板上に100nmの厚さに真空蒸着した。蒸着は化合物を石英製るつぼに入れ、るつぼを抵抗線加熱することにより行った。作製した試料に分光器で分光した波長355nmの光を照射し、蛍光スペクトルを測定した結果を図6に示す。この図において、縦軸は蛍光強度（任意単位）、横軸は波長（nm）を示している。この図から明らかなように、波長790nmにピークを有する近赤外発光が得られた。

【0037】第1実施例と同じように具体的に説明する

5において、縦軸は輝度（cd/m<sup>2</sup>）、横軸は電圧（V）を示している。この図から明らかなように約8Vから発光が急峻に立ち上がる特性が得られた。

【0031】このように、新規発光材料DEPABTと電子輸送材料との共蒸着膜を正孔輸送層の上に構成した有機EL素子において、波長630nmにピークを有する赤色発光が得られた。次に、本発明の第3実施例について説明する。

【0032】

【化6】

と、作製した有機EL素子の概略構成は第1実施例の図3と同じであるので、図3を用いて説明する。第1実施例の場合と同じ方法、同じ条件でガラス基板11上に、ITO薄膜12よりなるストライプを形成する。次に、このガラス基板をアセトンおよびイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄した後、乾燥させ、有機膜形成用の真空蒸着装置に移した。まず、正孔輸送材料として再結晶法により精製したα-NPD〔N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（ナフチル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン〕を35nmの厚さに蒸着速度0.2nm/secで蒸着し、有機正孔輸送層13を形成する。

【0038】次に、発光材料として同じ真空装置内の別のるつぼに入れたDMPABTを、蒸着速度0.01nm/secで3nmの厚さに蒸着し、DEPABT層14を形成する。さらに引き続き、電子輸送材料として別のるつぼに入れた精製済みのPBD〔2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール〕を同様に蒸着速度0.3nm/secで膜厚40nmに形成し、有機電子輸送層15を得た。次に、この基板を、金属蒸着用の真空装置に移し、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）を、蒸着速度比が10:1になるように共蒸着し、厚さ100nmの陰電極としての金属電極層16を形成する。

【0039】このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分（2mm×2mmの領域）から発光が生じ、ガラス基板11側から観察された発光は、波長700nmにピークを有する近赤外発光であった。このように構成した新規発光材料DMPABTは、波長790nmにピークを有する蛍光を発する材料であることがわかった。DMPABTを正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、波長700nmにピークを

有する近赤外発光が得られた。これは、陽電極から注入され正孔輸送層中を伝導した正孔と、陰電極から注入され電子輸送層中を伝導した電子とが再結合し、そのエネルギーによってDMPABTが励起され発光が生じたものと考えられる。

【0040】次に、本発明の第4実施例について説明する。発光材料としてDMPABTを用いたこと以外は第2実施例と同じ方法、同じ条件により有機EL素子を作製した。したがって、作製した積層構造は、ITO電極、正孔輸送層であるTPD薄膜層、DMPABTとAlpとの共蒸着薄膜層、Mg電極の順である。

【0041】このようにして構成された有機EL素子の両電極間に電圧を印加し、発光スペクトルを測定したところ、波長700nmにピークを有する近赤外発光が得られた。また、印加電圧-発光輝度特性を測定したところ、8V付近から発光が急峻に立ち上がる第2実施例の場合と同様な特性曲線が得られた。このように、新規発光材料DMPABTと電子輸送材料との共蒸着膜を正孔輸送層の上に構成した有機EL素子において、波長700nmにピークを有する近赤外発光が得られた。なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0042】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、新規な発光材料を用いることにより、赤色発光

が可能な有機EL素子を提供することができる。特に、その新規な発光材料は、波長600～800nm帯においてピークを有する近赤外発光が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例を示す有機EL素子の材料の発光特性を示す図である。

【図2】本発明の第1実施例を示す有機EL素子の材料の吸収スペクトルを示す図である。

【図3】本発明の第1実施例及び第3実施例を示す有機EL素子の概略構成断面図である。

【図4】本発明の第2実施例を示す有機EL素子の概略構成断面図である。

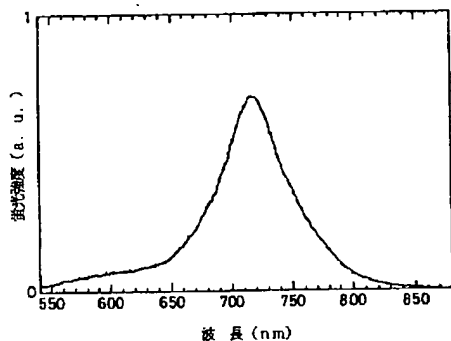
【図5】本発明の第2実施例を示す有機EL素子の特性を示す図である。

【図6】本発明の第3実施例を示す有機EL素子の材料の発光特性を示す図である。

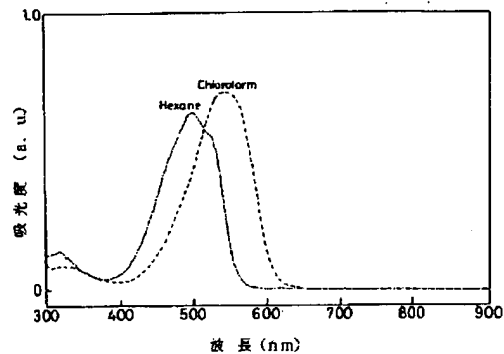
【符号の説明】

- 11 ガラス基板
- 12 陽電極としての透明電極層（ITO薄膜）
- 13 有機正孔輸送層
- 14 DEPABT層
- 15 有機電子輸送層
- 16 陰電極としての金属電極層
- 20 発光材料DEPABTと電子輸送材料Alpとの共蒸着の薄膜層

【図1】



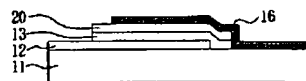
【図2】



【図3】

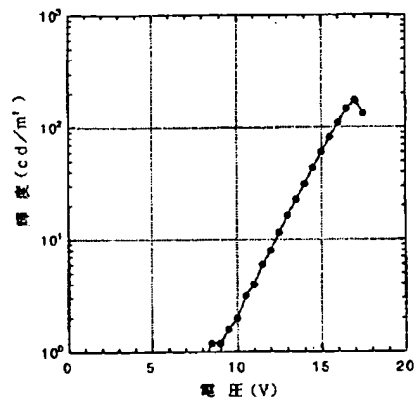


【図4】

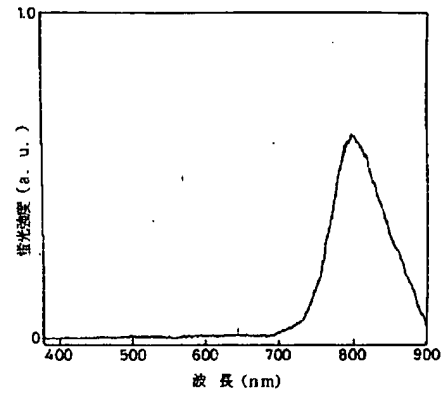


- 11: ガラス基板
- 12: 陽電極としての透明電極層
- 13: 有機正孔輸送層
- 14: DEPABT層
- 15: 有機電子輸送層
- 16: 陰電極としての金属電極層

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 稔  
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内